

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

J1050 U.S. PTO
10/044199
01/09/02

In re the application of:) Group Art Unit:
)
Osamu Takuman, et al.)
)
Serial Number:) Examiner:
)
Filed:)
)
Title: ADHESIVE FOR) CERTIFIED COPY
FOR SILICONE RUBBER) COVER LETTER
)
)
Attorney Docket: TSL - 1695) January 9, 2002

E.A.G.
3/12/02
2

Assistant Commissioner
for Patents
Washington, D.C. 20231

Dear Sir:

Please find enclosed certified copies for the above-identified patent application. The certified copies are: TSL1695PRI having number 2001-205916 with the date of 9/7/2001 and TSL1695 having a number of 2001-008387 with the date of 4/27/2001 based on patent application filings in JAPAN.

Respectfully Submitted,

Robert L. McKellar

Robert L. McKellar
Reg. No. 26,002
(989) 631-4551

Express Mail ET394961419 US
Jan 9, 2002

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

#2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2001年 1月17日



出願番号
Application Number:

特願2001-008387

出願人
Applicant(s):

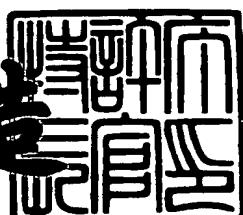
東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社

出願人
Applicant(s):

2001年 4月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3036890

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001695

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C08L 83/04

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 タクマン オサム

【氏名】 宅萬 修

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 シンミ ヒデオ

【氏名】 新見 英雄

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 ニシウミ リタル

【氏名】 西海 航

【特許出願人】

【識別番号】 000110077

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目1番3号

【氏名又は名称】 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社

【代表者】 齊藤 圭史郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 057222

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

特2001-008387

【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリコーンゴム用接着剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)一分子中に平均2個以上のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン 100重量部、

(B)一分子中に平均2個以上のケイ素原子結合水素原子を有するポリオルガノシロキサン { (A)成分中のアルケニル基に対する本成分中のケイ素原子結合水素原子のモル比が0.01~2.0となる量}、

(C) BET比表面積が5~50m²/gである炭酸カルシウム粉末

5~200重量部、

(D)白金系触媒(本組成物を硬化させる量)

から少なくともなるシリコーンゴム用接着剤。

【請求項2】 (C)成分が軽質(または沈降)炭酸カルシウム粉末であることを特徴とする、請求項1記載のシリコーンゴム用接着剤。

【請求項3】 さらに、(E)シリカ粉末 { (A)成分100重量部に対して1~100重量部}を含有することを特徴とする、請求項1記載のシリコーンゴム用接着剤。

【請求項4】 予め(A)成分と(E)成分が加熱混合されていることを特徴とする、請求項3記載のシリコーンゴム用接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はシリコーンゴムに対して良好に接着するシリコーンゴム用接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

シリコーンゴムは撥水性、耐候性、耐熱性等が優れることから、各種基材のコーティング剤や皮膜形成剤として使用されている。しかし、シリコーンゴムは接着されにくく、そのため、特開昭61-278580号公報には、ケイ素原子結

合アルケニル基およびケイ素原子結合アルコキシ基もしくはシラノール基を有するポリオルガシロキサン、縮合反応触媒、および有機過酸化物からなるシリコーンゴム用接着剤が提案されており、また、特開昭62-90369号公報には、シリコーン被覆布同士を積み重ね、該積み重ね部分に常温で可塑性の白金系触媒含有付加反応硬化型もしくは有機過酸化物含有ラジカル反応硬化型のシリコーンゴム接着剤を介在させ、圧着後、加熱硬化させるか、圧着しつつ加熱硬化させる方法が提案されている。特に、特開昭62-90369号公報中には、付加反応硬化性シリコーン組成物が記載されているが、十分な接着性を示さないという問題があった。

【0003】

一方、特開平10-60281号公報には、炭酸カルシウム粉末を含有する、付加反応硬化性シリコーン組成物が開示されているが、シリコーンゴム用接着剤の用途については記載されておらず、また、シリコーンゴムに対する接着性も十分でないという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、上記の課題を解決するために銳意検討した結果、特定の BET 比表面積を有する炭酸カルシウム粉末を含有する付加反応硬化性シリコーン組成物がシリコーンゴムに対して良好な接着性を示すことを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の目的は、シリコーンゴムに対して良好に接着するシリコーンゴム用接着剤を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明のシリコーンゴム用接着剤は、

(A)一分子中に平均2個以上のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン

100重量部、

(B)一分子中に平均2個以上のケイ素原子結合水素原子を有するポリオルガノシロキサン ((A)成分中のアルケニル基に対する本成分中のケイ素原子結合水素原

子のモル比が0.01～20となる量}、

(C) BET比表面積が5～50m²/gである炭酸カルシウム粉末

5～200重量部、

(D)白金系触媒(本組成物を硬化させる量)

から少なくともなることを特徴とする。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明のシリコーンゴム用接着剤を詳細に説明する。

(A)成分のポリオルガノシロキサンは本接着剤の主剤であり、一分子中に平均2個以上のアルケニル基を有することを特徴とする。このアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基が例示され、好ましくは、ビニル基である。また、(A)成分中のアルケニル基以外のケイ素原子に結合する有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が例示され、好ましくは、メチル基である。

(A)成分の分子構造としては、例えば、直鎖状、一部分枝を有する直鎖状、分枝鎖状、網状、樹枝状が挙げられる。(A)成分の25℃における粘度は限定されないが、好ましくは、100～1,000,000mPa·sの範囲内であり、特に好ましくは、100～500,000mPa·sの範囲内である。

【0007】

このような(A)成分のポリオルガノシロキサンとしては、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ポリジメチルシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、式： $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $(CH_3)_2(C_2H_2=CH)SiO_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $SiO_{4/2}$ で示されるシロキサン単位からなるポリオルガノシロキサン、これらのポリオルガノシロキサンのメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基等のアルキル基；フェニル基

、トリル基等のアリール基；3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基で置換したポリオルガノシロキサン、これらのポリオルガノシロキサンのビニル基の一部または全部をアリル基、プロペニル基等のアルケニル基で置換したポリオルガノシロキサン、およびこれらのポリオルガノシロキサンの二種以上の混合物が例示される。

【0008】

(B)成分のポリオルガノシロキサンは本接着剤の硬化剤であり、一分子中に平均2個以上のケイ素原子結合水素原子を有することを特徴とする。(B)成分中のケイ素原子に結合する有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が例示され、好ましくは、メチル基である。(B)成分の分子構造としては、直鎖状、一部分枝を有する直鎖状、分枝鎖状、網状、樹枝状が例示される。(B)成分の25℃における粘度は限定されないが、好ましくは、1～1,000,000mPa·sの範囲内であり、特に好ましくは、1～10,000mPa·sの範囲内である。

【0009】

このような(B)成分のポリオルガノシロキサンとしては、分子鎖両末端ジメチルハイドロジエンシロキシ基封鎖ポリジメチルシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ポリメチルハイドロジエンシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジエンシロキサン共重合体、環状ポリメチルハイドロジエンシロキサン、式： $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $SiO_{4/2}$ で示されるシロキサン単位からなるポリオルガノシロキサン、これらのポリオルガノシロキサンのメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基で置換したポリオルガノシロキサン、およびこれらのポリオルガノシロキサンの二種以上の混合物が例示され、特に、分子鎖両末端にのみケイ素原子結合水素原子を有するポリオルガノシロキサンと分子鎖側鎖にケイ素原子結合を有するポリオルガノシロキ

サンの混合物であることが好ましい。

【0010】

本接着剤において(B)成分の含有量は、(A)成分中のアルケニル基に対する本成分中のケイ素原子結合水素原子のモル比が0.01～20の範囲内となる量であり、好ましくは、0.1～10の範囲内となる量であり、特に好ましくは、0.1～5の範囲内となる量である。これは、(B)成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、得られる接着剤が十分に硬化しなくなる傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られる接着剤硬化物の機械的特性が低下する傾向があるからである。また、(B)成分として、分子鎖両末端にのみケイ素原子結合水素原子を有するポリオルガノシロキサンと分子鎖側鎖にケイ素原子結合を有するポリオルガノシロキサンの混合物を用いる場合には、前者のポリオルガノシロキサンの含有量は、(A)成分中のアルケニル基に対する本成分中のケイ素原子結合水素原子のモル比が0.01～10の範囲内となる量であることが好ましく、さらには、0.1～10の範囲内となる量であることが好ましく、特には、0.1～5の範囲内となる量であることが好ましく、後者のポリオルガノシロキサンの含有量は、(A)成分中のアルケニル基に対する本成分中のケイ素原子結合水素原子のモル比が0.5～20の範囲内となる量であることが好ましく、さらには、0.5～10の範囲内となる量であることが好ましく、特には、0.5～5の範囲内となる量であることが好ましい。

【0011】

(C)成分の炭酸カルシウム粉末は本接着剤のシリコーンゴムに対する接着性を向上させるための成分であり、そのBET比表面積が5～50m²/gであり、好ましくは、10～50m²/gであることを特徴とする。このような(C)成分の炭酸カルシウム粉末としては、重質(または乾式粉碎)炭酸カルシウム粉末、軽質(または沈降)炭酸カルシウム粉末、これらの炭酸カルシウム粉末を脂肪酸や樹脂酸等の有機酸で表面処理した粉末が例示され、好ましくは、軽質(または沈降)炭酸カルシウム粉末であり、特に好ましくは、脂肪酸や樹脂酸等の有機酸で表面処理した軽質(または沈降)炭酸カルシウム粉末である。

【0012】

本接着剤において(C)成分の含有量は、(A)成分100重量部に対して5～200重量部の範囲内であり、好ましくは、10～100重量部の範囲内である。これは、(C)成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、本接着剤のシリコーンゴムに対する接着性が低下する傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、均一な接着剤を調製することが困難となるからである。

【0013】

(D)成分の白金系触媒は本接着剤の硬化を促進するための触媒である。このような(D)成分の白金系触媒としては、白金微粉末、白金黒、塩化白金酸、四塩化白金、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体、白金のカルボニル錯体、これらの白金系触媒をメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、シリコーン樹脂等の熱可塑性有機樹脂中に分散してなる微粉末が例示される。

【0014】

本接着剤において(D)成分の含有量は本組成物を硬化させる量であれば特に限定されないが、好ましくは、(A)成分100万重量部に対して(D)成分中の白金金属が0.01～500重量部の範囲内となる量であり、特に好ましくは、0.1～100重量部の範囲内となる量である。

【0015】

本接着剤には、得られる接着剤硬化物の機械的強度を向上させるため、さらに(E)シリカ粉末を含有してもよい。この(E)成分としては、例えば、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、焼成シリカ、粉碎石英、およびこれらのシリカ粉末をオルガノアルコキシラン、オルガノハロシラン、オルガノシラザン等の有機ケイ素化合物で表面処理した粉末が挙げられる。特に、得られる接着剤硬化物の機械的強度を十分に向上させるためには、(E)成分として、BET比表面積が50m²/g以上であるシリカ粉末を用いることが好ましい。

【0016】

本接着剤において(E)成分の含有量は任意であるが、得られる接着剤硬化物の機械的強度を向上させるためには、(A)成分100重量部に対して1～100重量部の範囲内であることが好ましく、さらには、1～50重量部の範囲内である

ことが好ましい。

【0017】

また、本接着剤には、その他任意の成分として、例えば、ヒュームド酸化チタン、カーボンブラック、ケイ藻土、酸化鉄、酸化アルミニウム、アルミニノケイ酸塩、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、水酸化アルミニウム、銀、ニッケル等の無機質充填剤；これらの充填剤の表面を前記の有機ケイ素化合物で処理した充填剤；メルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、ビス(トリメトキシシリル)プロパン、ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン等のシランカップリング剤を含有してもよい。

【0018】

さらに、本接着剤には、その貯蔵安定性を向上させたり、取扱扱作業性を向上させるために、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、3-フェニル-1-ブチン-3-オール等のアセチレン系化合物；3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン等のエンイン化合物；1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラヘキセニルシクロテトラシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルビニルシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルビニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体等の1分子中にビニル基を5重量%以上持つオルガノシロキサン化合物；ベンゾトリアゾール等のトリアゾール類、フォスフィン類、メルカプタン類、ヒドラジン類等の硬化抑制剤を含有することが好ましい。これらの硬化抑制剤の含有量は限定されないが、(A)成分100重量部に対して0.001~5重量部の範囲内であることが好ましい。

【0019】

本接着剤を調製する方法は限定されず、(A)成分~(D)成分、および必要に応じてその他任意の成分を混合することにより調製することができるが、本接着剤

が(E)成分を含有する場合には、予め(A)成分と(E)成分を加熱混合して調製したベースコンパウンドに、(B)成分～(D)成分を添加することが好ましい。なお、その他任意の成分を添加する必要がある場合、ベースコンパウンドを調製する際に添加してもよく、また、これが加熱混合により変質する場合には、(B)成分～(D)成分を添加する際に添加することが好ましい。また、このベースコンパウンドを調製する際、前記の有機ケイ素化合物を添加して、(E)成分の表面をin-situ処理してもよい。本接着剤を調製する際、2本ロール、ニーダーミキサー、ロスマキサー等の周知の混練装置を用いることができる。

【0020】

【実施例】

本発明のシリコーンゴム用接着剤を実施例により詳細に説明する。なお、粘度は25°Cにおける値である。

【0021】

【実施例1】

粘度40,000mPa·sの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ポリジメチルシロキサン100重量部、BET比表面積が200m²/gであるヒュームドシリカ10重量部、シリカの表面処理剤としてヘキサメチルジシラザン1.5重量部、および水1重量部を均一に混合した後、減圧下、170°Cで2時間加熱混合してベースコンパウンドを調製した。

【0022】

次に、このベースコンパウンド110重量部に、脂肪酸で表面処理された、平均粒径が0.12μmであり、BET比表面積が18m²/gである沈降炭酸カルシウム粉末（白石工業株式会社製の白艶化CCR）40重量部、粘度10mPa·sの分子鎖両末端ジメチルハイドロジエンシロキシ基封鎖ポリジメチルシロキサン（上記ベースコンパウンドに含まれているポリジメチルシロキサン中のビニル基に対する本成分中のケイ素原子結合水素原子のモル比が0.2となる量）、一分子中に平均3個のケイ素原子結合水素原子を有する粘度6mPa·sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジエンシロキサン共重合体（上記ベースコンパウンドに含まれているポリジメチルシロキサン中

のビニル基に対する本成分中のケイ素原子水素原子のモル比が2.8となる量)、硬化抑制剤として、粘度40mPa·sの分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体(ビニル基の含有量=10重量%)0.2重量部、チタンテトラブトキシド0.5重量部、および白金の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体(上記ベースコンパウンド中のポリジメチルシロキサン100万重量部に対して本触媒中の白金金属が30重量部となる量)を混合してシリコーンゴム用接着剤を調製した。

【0023】

この接着剤を25°Cで7日間放置することにより硬化させた。この接着剤硬化物の硬さをJIS K 6253に規定のタイプAデュロメータにより測定した。

また、この接着剤を25°Cで7日間放置することにより硬化させて、JIS K 6251に規定のダンベル状3号形試験片を作成した。次に、この接着剤硬化物の引張強さおよび伸びをJIS K 6251に規定の方法により測定した。これらの測定結果を表1に示した。

また、この接着剤のシリコーンゴムに対する接着力をJIS K 6854に規定の方法に準じて、次のようにして測定した。この測定結果を表1に示した。

幅50mmのシリコーンゴム被覆ナイロンテープ同士をこの接着剤の厚さが0.5mmとなるように貼り合わせ、25°Cで7日間放置することにより接着剤を硬化させた。次に、この貼り合わせたテープについて、200mm/分の引張速度においてT形剥離試験を行なった。

【0024】

[実施例2]

実施例1において、平均粒径が0.12μmであり、BET比表面積が18m²/gである沈降炭酸カルシウム粉末の代わりに、樹脂酸により表面処理された、平均粒径が0.07μmであり、BET比表面積が17m²/gである軽質炭酸カルシウム粉末(丸尾カルシウム株式会社製のMT-100)を用いた以外は実施例1と同様にしてシリコーンゴム用接着剤を調製した。この接着剤について、実施例1と同様にして、硬化物の物性および接着力を測定して、それらの結果を表

1に示した。

【0025】

【比較例1】

実施例1において、平均粒径が $0.12\text{ }\mu\text{m}$ であり、BET比表面積が $1.8\text{ m}^2/\text{g}$ である沈降炭酸カルシウム粉末の代わりに、平均粒径が $0.68\text{ }\mu\text{m}$ であり、BET比表面積が $3.4\text{ m}^2/\text{g}$ である重質炭酸カルシウム粉末（東洋ファインケミカル製のP-30）を用いた以外は実施例1と同様にしてシリコーンゴム用接着剤を調製した。この接着剤について、実施例1と同様にして、硬化物の物性および接着力を測定して、それらの結果を表1に示した。

【0026】

【比較例2】

実施例1において、平均粒径が $0.12\text{ }\mu\text{m}$ であり、BET比表面積が $1.8\text{ m}^2/\text{g}$ である沈降炭酸カルシウム粉末の代わりに、平均粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ であり、BET比表面積が $3.4\text{ m}^2/\text{g}$ である粉碎石英粉末（株式会社龍森製のクリスタライトVXS2）を用いた以外は実施例1と同様にしてシリコーンゴム用接着剤を調製した。この接着剤について、実施例1と同様にして、硬化物の物性および接着力を測定して、それらの結果を表1に示した。

【0027】

【表1】

項目 区分	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
硬さ	10	9	9	8
引張強さ (MPa)	3.5	3.2	2.2	2.0
伸び (%)	1500	1450	1050	1100
接着力 (kgf/50mm)	23	20	12	11

【0028】

【発明の効果】

本発明のシリコーンゴム用接着剤は、シリコーンゴムに対して良好に接着する

特2001-008387

という特徴がある。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 シリコーンゴムに良好に接着するシリコーンゴム用接着剤を提供する

【解決手段】 (A)一分子中に平均2個以上のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン100重量部、(B)一分子中に平均2個以上のケイ素原子結合水素原子を有するポリオルガノシロキサン{(A)成分中のアルケニル基に対する本成分中のケイ素原子結合水素原子のモル比が0.01~20となる量}、(C) BET比表面積が5~50m²/gである炭酸カルシウム粉末5~200重量部、および(D)白金系触媒(本組成物を硬化させる量)から少なくともなるシリコーンゴム用接着剤。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-008387
受付番号	50100054473
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成13年 1月18日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成13年 1月17日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000110077]

1. 変更年月日 1996年10月14日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目1番3号

氏 名 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社